

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-31715

(P2002-31715A)

(43)公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(51)Int.Cl. ²	識別記号	F I	マーコト(参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
C 0 8 F 220/26		C 0 8 F 220/26	2 H 0 9 1
220/36		220/36	2 K 0 0 9
C 0 8 J 5/18	CEP	C 0 8 J 5/18	4 F 0 7 1
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	4 J 0 0 2
		審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全18頁)	最終頁に統く

(21)出願番号 特願2000-214134(P2000-214134)

(22)出願日 平成12年7月14日(2000.7.14)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 道端 勇

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 石毛 修

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 大野 香織

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 光学フィルム、セルロースエステルフィルムの製造方法、偏光板及び表示装置

(57)【要約】

【課題】 分光吸収性能に優れ、ブリードアウトが少なく、着色が無く透明性に優れるなど十分な紫外線吸収能力を有し、長期耐候性に優れた光学フィルムを提供すること。又その光学フィルムを液晶表示装置等に用いられる偏光板として使用しうるレベルに改善すること。

【解決手段】 380nmに於けるモル吸光係数が4000以上である紫外線吸収性モノマーとエチレン性不飽和モノマーとの共重合体であって、該共重合体の重量平均分子量が2000~20000である紫外線吸収性共重合ポリマーを含有することを特徴とする光学フィルム。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 380 nmに於けるモル吸光係数が400以上である紫外線吸収性モノマーとエチレン性不飽和モノマーとの共重合体であって、該共重合体の重量平均分子量が2000～20000である紫外線吸収性共重合ポリマーを含有することを特徴とする光学フィルム。

【請求項2】 380 nmに於けるモル吸光係数が400以上であり、かつ380 nmに於けるモル吸光係数に対する400 nmに於けるモル吸光係数の比が20以上である紫外線吸収性モノマーと、エチレン性不飽和モノマーとの共重合体であって、該共重合体の重量平均分子量が2000～20000である紫外線吸収性共重合ポリマーを含有することを特徴とする光学フィルム。

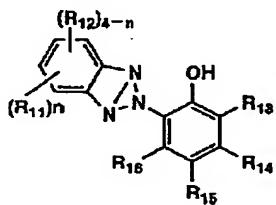
【請求項3】 前記紫外線吸収性共重合ポリマーに於ける紫外線吸収性モノマーの含有量が20～70質量%であることを特徴とする請求項1又は2記載の光学フィルム。

【請求項4】 前記紫外線吸収性モノマーがベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項5】 前記紫外線吸収性モノマーが下記一般式1で表される化合物であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載の光学フィルム。

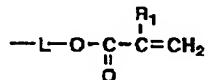
【化1】

一般式1



式中、R₁₁はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を介してベンゼン環上に置換する基を表し、R₁₂は水素原子、脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、R₁₃及びR₁₅、R₁₆は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基を表し、R₁₄は酸素原子又は窒素原子を介してベンゼン環上に置換する基を表す。但しR₁₁からR₁₆で示される基の何れか一つは下記構造の基を部分構造として有する。nは1から4迄の整数を表す。

【化2】



式中Lは2価の連結基を表し、R₁は水素原子又はアルキル基を表す。

【請求項6】 前記エチレン性不飽和モノマーが、ヒドロキシル基又はエーテル結合を有するメタクリル酸エス

2

テル、又は同アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項7】 1次平均粒子径が3～20 nmであり、かつ見かけ比重が70～300 g/リットルである二酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする請求項1～6の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項8】 光学フィルムがセルロースエスチルフィルムであることを特徴とする請求項1～7の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項9】 前記セルロースエスチルがセルロースアセテートプロピオネートであることを特徴とする請求項8記載の光学フィルム。

【請求項10】 光学フィルムの膜厚が20～65 μmであることを特徴とする請求項1～9の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項11】 セルロースエスチルが溶解しているドープ液を製膜してフィルムを得るセルロースエスチルフィルムの製造方法に於いて、前記ドープ液と紫外線吸収剤を含有する溶液とをインラインで混合する工程と、得られた混合液を攪拌する工程を有することを特徴とするセルロースエスチルフィルムの製造方法。

【請求項12】 第1の光学フィルム、偏光子、第2の光学フィルムを有する偏光板に於いて、前記第1又は第2の光学フィルムが請求項1～10の何れか1項記載の光学フィルムであることを特徴とする偏光板。

【請求項13】 偏光板を用いる表示装置に於いて、前記偏光板として請求項12記載のものを用いることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学用途に利用される光学フィルムに関するものであり、特に液晶表示装置等に用いられる偏光板用保護フィルム、位相差フィルム、視野角拡大フィルム、プラズマディスプレイに用いられる反射防止フィルムなどの各種機能フィルム、又、有機ELディスプレイ等で使用される各種機能フィルム等にも利用することができる光学フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 透明樹脂は、ガラス製に比べて軽量であるため光学レンズ他、プリズム、光ファイバー或いは種々の光学フィルム等、非常に多くの光学分野で使用されている。しかしながら、一般に透明樹脂は紫外線を含む光に晒されると分解が促進され強度低下を惹き起こすと同時に、変色により透明度が低下するという問題を抱えていた。

【0003】 このため透明性の求められる光学フィルムでは、予めベンゾトリアゾール系化合物或いはベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、サリチル酸系化合物等の紫外線吸収剤を混入した透明樹脂組成

(3)

3

物を用いてフィルム形成し、紫外線による劣化を防止していた。しかしながら、これら従来の紫外線吸収剤は低分子量の化合物であり、プリードアウトが生じ易い、或いはフィルム上で析出しやすい、ヘイズが上昇し透明性が低下する、更には加熱加工時の蒸散により添加量が減少し紫外線吸収性能が低下するとともに、製造工程が汚染される等、様々な問題を有していた。

【0004】上記紫外線吸収剤に重合可能な置換基を導入し、単独重合又は共重合を行って、紫外線吸収性ポリマーとすることでそれらの欠点を解消しようとする試みが特開昭60-38411号、同62-181360号、特開平3-281685号及び同7-90184号に記載されている。又光学フィルムとして、偏光板用保護フィルムに紫外線吸収性ポリマーを含有させた例が特開平6-148430号に記載されている。

【0005】それら特許に記載された紫外線吸収性ポリマーは、確かにプリードアウト及び析出防止、蒸散防止等にはある程度効果が上がったが、紫外線吸収能力が充分では無く、所望の紫外線吸収性能を得るために多量の添加量が必要であり、それら紫外線吸収性ポリマーを多量に添加した場合、樹脂との相溶性が充分ではなく、充分な透明度が得られない、或いはフィルム自身が黄色く着色してしまう等の問題が生じ、光学フィルムとして実用化するのは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は分光吸収性能に優れ、プリードアウトが少なく、着色が無く透明性に優れるなど十分な紫外線吸収能力を有し、長期耐候性に優れた光学フィルムを提供することにある。又その光学フィルムを液晶表示装置等に用いられる偏光板として最適なレベルに向上することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は以下の構成により達成された。

【0008】1. 380nmに於けるモル吸光係数が4000以上である紫外線吸収性モノマーとエチレン性不飽和モノマーとの共重合体であって、該共重合体の重量平均分子量が2000~20000である紫外線吸収性共重合ポリマーを含有することを特徴とする光学フィルム。

【0009】2. 380nmに於けるモル吸光係数が4000以上であり、かつ380nmに於けるモル吸光係数に対する400nmに於けるモル吸光係数の比が20以上である紫外線吸収性モノマーと、エチレン性不飽和モノマーとの共重合体であって、該共重合体の重量平均分子量が2000~20000である紫外線吸収性共重合ポリマーを含有することを特徴とする光学フィルム。

【0010】3. 前記紫外線吸収性共重合ポリマーに於ける紫外線吸収性モノマーの含有量が20~70質量%

4

であることを特徴とする1又は2記載の光学フィルム。

【0011】4. 前記紫外線吸収性モノマーがベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤であることを特徴とする1~3の何れか1項記載の光学フィルム。

【0012】5. 前記紫外線吸収性モノマーが上記一般式1で表される化合物であることを特徴とする1~4の何れか1項記載の光学フィルム。

【0013】6. 前記エチレン性不飽和モノマーが、ヒドロキシル基又はエーテル結合を有するメタクリル酸エステル、又は同アクリル酸エステルであることを特徴とする1~5の何れか1項記載の光学フィルム。

【0014】7. 1次平均粒子径が3~20nmであり、かつ見かけ比重が7.0~3.00g/リットルである二酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする1~6の何れか1項記載の光学フィルム。

【0015】8. 光学フィルムがセルロースエステルフィルムであることを特徴とする1~7の何れか1項記載の光学フィルム。

【0016】9. 前記セルロースエステルがセルロースアセテートプロピオネートであることを特徴とする8記載の光学フィルム。

【0017】10. 光学フィルムの膜厚が20~65μmであることを特徴とする1~9の何れか1項記載の光学フィルム。

【0018】11. セルロースエステルが溶解しているドープ液を製膜してフィルムを得るセルロースエステルフィルムの製造方法に於いて、前記ドープ液と紫外線吸収剤を含有する溶液とをインラインで混合する工程と、得られた混合液を攪拌する工程を有することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0019】12. 第1の光学フィルム、偏光子、第2の光学フィルムを有する偏光板に於いて、前記第1又は第2の光学フィルムが1~10の何れか1項記載の光学フィルムであることを特徴とする偏光板。

【0020】13. 偏光板を用いる表示装置に於いて、前記偏光板として12記載のものを用いることを特徴とする表示装置。

【0021】本発明者らは、上記従来の課題を解決し得る紫外線吸収性ポリマー及びそれを含む光学フィルムについて鋭意検討した結果、特定の物性及び構造を有する紫外線吸収性共重合ポリマーを用いることにより、蒸散やプリードアウト、析出が生じず、透明性に優れ、長期耐候性に優れた光学フィルムが得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0022】即ち本発明は、380nmに於けるモル吸光係数が4000以上である紫外線吸収性モノマーとエチレン性不飽和モノマーとの共重合体であって、該共重合体の重量平均分子量が2000~20000の紫外線吸収性共重合ポリマーを含有せしめれば上記の課題を改善し得た光学フィルムが得られるというものである。

(4)

5

【0023】380nmに於けるモル吸光係数が4000以上である場合、紫外線吸収性能が良好であることを示し、紫外光を遮断しうるのに充分な効果が得られ、よって光学フィルム自身が黄色く着色してしまう等の問題は改善され、光学フィルム自身の透明性は向上する。

【0024】本発明に於ける紫外線吸収性共重合ポリマーに用いる紫外線吸収性モノマーとしては、380nmに於けるモル吸光係数が4000以上、好ましくは8000以上、更に好ましくは10000以上のものを使用するのが良い。380nmに於けるモル吸光係数が4000未満の場合、所望のUV吸収性能を得るために多量の添加が必要となり、ヘイズの上昇或いは紫外線吸収剤の析出等により透明性の低下が著しく、フィルム強度が低下する傾向となる。

【0025】更に上記紫外線吸収性共重合ポリマーに用いる紫外線吸収性モノマーとしては、380nmに於けるモル吸光係数に対する400nmに於けるモル吸光係数の比が20以上であることを必要とし、この比が20未満の場合、着色が大きく光学フィルム用途に適しない。

【0026】即ちより可視域に近い、400nm付近の光の吸収を抑え、所望のUV吸収性能を得るために、可能な限り紫外光を吸収しうる性能を有する紫外線吸収性モノマーを含有することが本発明においては好ましい。

【0027】以下、本発明を詳述する。

(1) 光学フィルム

a. 紫外線吸収性モノマー

紫外線吸収性モノマー（紫外線吸収剤）は380nmに於けるモル吸光係数が4000以上であり、特に380nmに於けるモル吸光係数に対する400nmに於けるモル吸光係数の比が20以上であることが好ましい。

【0028】紫外線吸収性モノマーとしては、例えばサリチル酸系紫外線吸収剤（フェニルサリシレート、p-tert-ブチルサリシレート等）或いはベンゾフェノン系紫外線吸収剤（2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン等）、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等）、シアノアクリレート系紫外線吸収剤（2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3-(3', 4'-メチレンジオキシフェニル)-アクリレート等）、トリアジン系紫外線吸収剤（2-(2'-ヒドロキシ-4'-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニルトリアジン等）或いは

6

特開昭58-185677号、同59-149350号記載の化合物等が知られている。

【0029】本発明に於ける紫外線吸収性モノマーとしては、上記に示したような公知の様々なタイプの紫外線吸収剤の中から適宜基本骨格を選択し、エチレン性不飽和結合を含む置換基を導入し、重合可能な化合物とした上で、380nmに於けるモル吸光係数が4000以上であるものを選択して用いることが好ましい。本発明の紫外線吸収性モノマーとしては保存安定性の点で、ベンゾトリアゾール系化合物を用いることが好ましい。特に好ましい紫外線吸収性モノマーは、上記一般式1で表される。

【0030】上記一般式1について、更に詳細に説明する。一般式1に於いて、R₁₁～R₁₆で示される各置換基は、特に断りがな限り更に置換基を有していても良い。

【0031】一般式1に於いて、R₁₁～R₁₆で示される基の何れか1つは、上記構造の基で表される重合性基を部分構造として有する。

【0032】式中、Lは2価の連結基又は単なる結合手を表し、R₁は水素原子又はアルキル基を表す。R₁としては水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基が好ましい。上記重合性基を含む基は、R₁₁～R₁₆で示される基の何れであっても良いが、R₁₁又はR₁₃、R₁₄、R₁₅が好ましく、特にR₁₄が好ましい。

【0033】一般式1に於いて、R₁₁はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を介してベンゼン環上に置換する基を表す。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられるが、塩素原子が好ましい。

【0034】酸素原子を介してベンゼン環上に置換する基としては、ヒドロキシル基、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、t-ブロキシ基、2-エトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ基、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ基等）、複素環オキシ基（例えば4-ピリジルオキシ基、2-ヘキサヒドロピラニルオキシ基等）、カルボニルオキシ基（例えばアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基等のアリールオキシ基等）、ウレタン基（例えばN, N-ジメチルウレタン基等のアルキルウレタン基、N-フェニルウレタン基、N-(p-シアノフェニル)ウレタン基等のアリールウレタン基）、スルホニルオキシ基（例えばメタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、n-ドデカンスルホニルオキシ基等のアルキルスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基等のアリールスルホニルオキシ基）等が挙げられるが、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、特に炭素数2

【0035】酸素原子を介してベンゼン環上に置換する基としては、ヒドロキシル基、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、t-ブロキシ基、2-エトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ基、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ基等）、複素環オキシ基（例えば4-ピリジルオキシ基、2-ヘキサヒドロピラニルオキシ基等）、カルボニルオキシ基（例えばアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基等のアリールオキシ基等）、ウレタン基（例えばN, N-ジメチルウレタン基等のアルキルウレタン基、N-フェニルウレタン基、N-(p-シアノフェニル)ウレタン基等のアリールウレタン基）、スルホニルオキシ基（例えばメタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、n-ドデカンスルホニルオキシ基等のアルキルスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基等のアリールスルホニルオキシ基）等が挙げられるが、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、特に炭素数2

(5)

7

～4のアルコキシ基が好ましい。

【0035】窒素原子を介してベンゼン環上に置換する基としては、ニトロ基、アミノ基（例えばジメチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、n-ドデシルアミノ基等のアルキルアミノ基、アニリノ基、p-t-オクチルアニリノ基等のアリールアミノ基等）、スルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ基、ヘプタフルオロプロパンスルホニルアミノ基、ヘキサデシルスルホニルアミノ基等のアルキルスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基、ペニタフルオロベンゼンスルホニルアミノ等のアリールスルホニルアミノ基）、スルファモイルアミノ基（例えばN、N-ジメチルスルファモイルアミノ基等のアルキルスルファモイルアミノ基、N-フェニルスルファモイルアミノ基等のアリールスルファモイルアミノ基）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、ミリストイルアミノ基等のアルキルカルボニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等アリールカルボニルアミノ基）、ウレイド基（例えばN、N-ジメチルアミノウレイド基等のアルキルウレイド基、N-フェニルウレイド基、N-（p-シアノフェニル）ウレイド基等のアリールウレイド基）等が挙げられるが、アシルアミノ基が好ましい。

【0036】硫黄原子を介してベンゼン環上に置換する基としては、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、t-オクチルチオ基等）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基等）、複素環チオ基（例えば1-フェニルテトラゾール-5-チオ基、5-メチル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-チオ基等）、スルフィニル基（例えばメタンスルフィニル基、トリフルオロメタンスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基、及びp-トルエンスルフィニル基等のアリールスルフィニル基）、スルホニル基（例えばメタンスルホニル基、トリフルオロメタノスルホニル基等のアルキルスルホニル基、及びp-トルエンスルホニル基等のアリールスルホニル基）、スルファモイル基（例えばジメチルスルファモイル基、4-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミノスルホニル基等のアルキルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等のアリールスルファモイル基）が挙げられるが、スルフィニル基が好ましく、特に炭素数4～12のアルキルスルフィニル基が好ましい。

【0037】一般式1に於いて、nは1～4迄の整数を表すが、1又は2が好ましい。nが2以上の場合、R₁₁で示される複数の基は同じであっても良いし、異なっていてもよい。R₁₁で表される置換基の置換位置は特に制限は無いが、4位又は5位が好ましい。

【0038】一般式1に於いて、R₁₂は水素原子、又は脂肪族基（例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等）、芳香族基（例えばフェニル基、p-クロロフェニル基等）、ヘテロ環基（例えば2-テトラヒドロフリル基、2-チオフェニル基、4-イミダゾリル基、イ

8

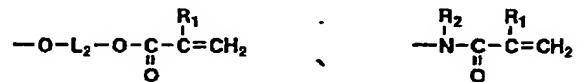
ンドリン-1-イル基、及び2-ピリジル基等）を表す。R₁₂としては水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0039】一般式1に於いて、R₁₃は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基を表すが、R₁₃としては水素原子又は炭素数1～12のアルキル基が好ましく、特にi-ブロピル基、t-ブチル基、t-アミル基の様な分岐アルキル基が耐久性に優れるため好ましい。

【0040】一般式1に於いて、R₁₄は酸素原子又は窒素原子を介してベンゼン環上に置換する基を表し、具体的にはR₁₁で示した酸素原子又は窒素原子を介してベンゼン環上に置換する基と同様な基が挙げられる。R₁₄としてはアシルアミノ基又はアルコキシ基が好ましい。R₁₄に前記重合性基が部分構造として含まれる場合、R₁₄としては

【0041】

【化3】



【0042】が好ましい。式中、L₂は炭素数1～12のアルキレン基、好ましくは3～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を表す。R₁は水素原子又はメチル基を表し、R₂は炭素数1～12のアルキル基、好ましくは2～6のアルキル基を表す。

【0043】一般式1に於いて、R₁₅は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基を表すが、R₁₅としては水素原子又は炭素数1～12のアルキル基が好ましく、特にi-ブロピル基、t-ブチル基、t-アミル基の様な分岐アルキル基が好ましい。

【0044】一般式1に於いて、R₁₆は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基を表すが、R₁₆としては水素原子が好ましい。

【0045】以下に本発明で用いられる好ましい紫外線吸収性モノマーを例示するが、これらに限定されるものではない。

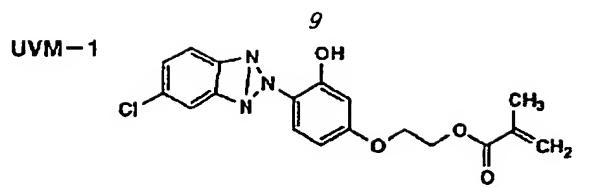
【0046】

【化4】

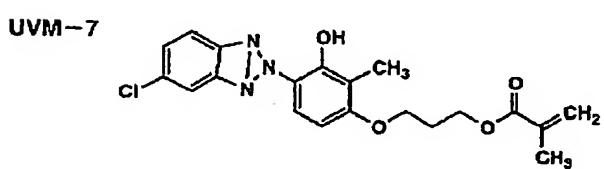
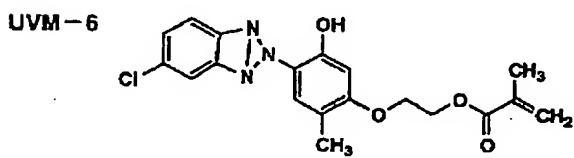
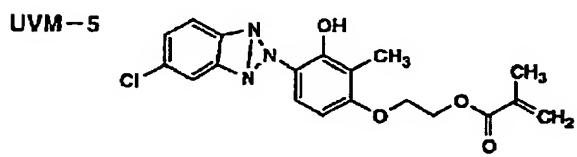
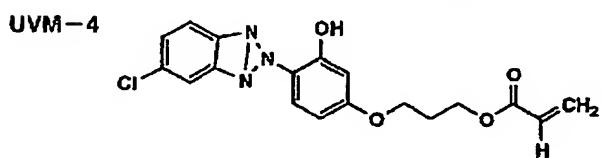
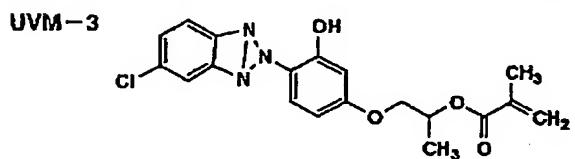
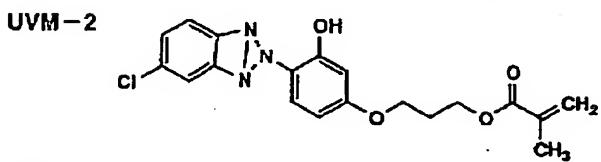
40

50

(6)

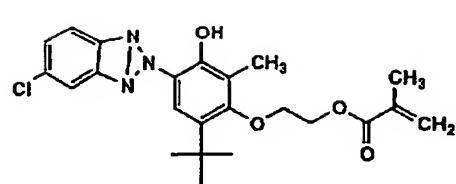
[0047]
[化5]

10



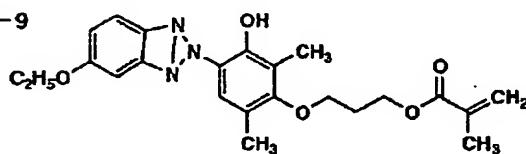
(7)

UVM-8

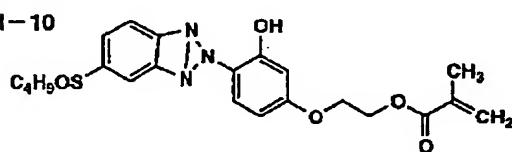


12

UVM-9

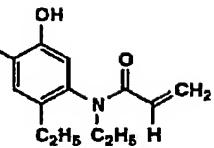
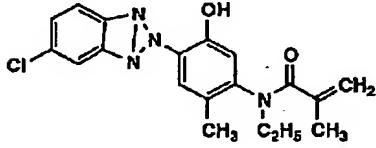


UVM-10

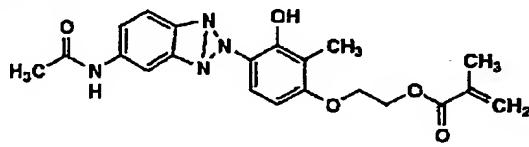


UVM-11

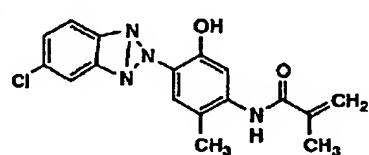
UVM-12



UVM-13



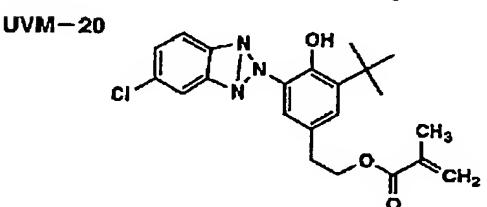
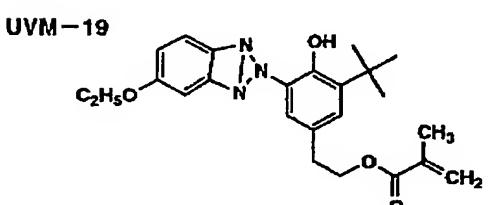
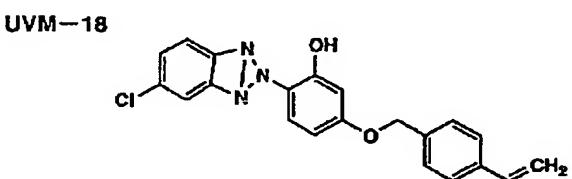
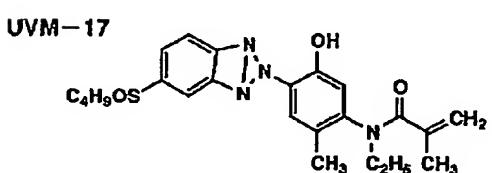
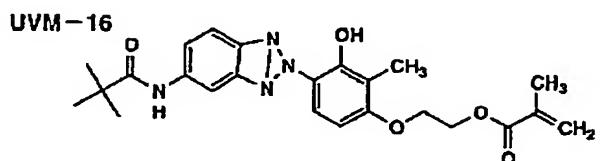
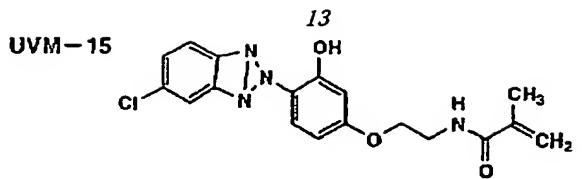
UVM-14



【0048】

【化6】

(8)



〔0049〕 b. ポリマーの説明

本発明に用いる紫外線吸収性共重合ポリマーは上記紫外線吸収性モノマーとエチレン性不飽和モノマーとの共重合体であって、該共重合体の重量平均分子量が2000～20000であることを特徴とする。

【0050】紫外線吸収性モノマーの単独重合体の場合、ヘイズの上昇が著しく、透明度の低下が大きいため光学フィルム用途に適さない。又紫外線吸収性モノマーの単独重合体は溶媒に対する溶解度が低く、フィルム形成する場合の作業性に劣る。本発明に於いて、重量平均分子量は通常2000～20000、好ましくは7000～15000が良い。重量平均分子量が2000未満の場合、フィルム表面への滲出が起こる傾向があるとともに、経時で着色する傾向が認められた。又20000より大きい場合、樹脂との相溶性が悪くなる傾向があり、光学フィルム用途に適さない。

〔0051〕上記紫外線吸収性モノマーと共に重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、例えばメタクリル

14

酸及びそのエステル誘導体（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等）、或いはアクリル酸及びそのエステル誘導体（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、アクリル酸3-メトキシプロチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等）、アルキルビニルエーテル（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等）、アルキルビニルエステル（ギ酸ビニル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等）、アクリロニトリル、塩化ビニル、スチレン等を挙げることが出来る。

【0052】これらエチレン性不飽和モノマーの内、ヒドロキシル基又はエーテル結合を有するアクリル酸エステル、又はメタクリル酸エステル（例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、アクリル酸3-メトキシブチル）が好ましい。これらは1種単独で、又は2種以上混合して、紫外線吸収性モノマーと共に重合させることができるもの。

【0053】上記紫外線吸収性モノマーと共に重合可能な上記エチレン性不飽和モノマーの使用割合は、得られる紫外線吸収性共重合ポリマーと透明樹脂との相溶性、光学フィルムの透明性や機械的強度に対する影響を考慮して選択される。好ましくは上記共重合体中に紫外線吸収性モノマーが20～70質量%、更に好ましくは30～60質量%含有される様に両者を配合するのが良い。紫外線吸収性モノマーの含有量が20質量%未満の場合、所望の紫外線吸収性能を得るために多量の添加が必要となり、ヘイズの上昇或いは析出等により透明性が低下し、フィルム強度が低下する傾向となる。紫外線吸収性モノマーの含有量が70質量%より大きい場合、透明樹脂との相溶性が悪くなる傾向に有り、又溶媒に対する溶解度が小さくなり、フィルム形成する場合の作業性に劣る。

(9)

15

る。

【0054】c. 重合法の説明

本発明に於ける紫外線吸収性共重合ポリマーを重合する方法は特に問わないが、従来公知の方法を広く採用することができ、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが挙げられる。ラジカル重合法の開始剤としては、例えば、アゾ化合物、過酸化物等が挙げられ、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソブチル酸ジエステル誘導体、過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。重合溶媒は特に問わないが、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、メタノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、水溶媒等が挙げられる。溶媒の選択により、均一系で重合する溶液重合、生成したポリマーが沈殿する沈殿重合、ミセル状態で重合する乳化重合を行うこともできる。

【0055】上記紫外線吸収性共重合ポリマーの重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整することができる。そのような分子量調節方法としては、例えば四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。重合温度は通常室温から130℃、好ましくは50～100℃で行われる。

【0056】上記紫外線吸収性共重合ポリマーは、光学フィルムを形成する透明樹脂に対し、0.01～4.0質量%の割合で混ぜることが好ましく、更に好ましくは0.5～1.0質量%の割合で混ぜることが好ましい。この時、光学フィルムを形成したときのヘイズが0.5以下であれば特に制限はされないが、好ましくはヘイズが0.2以下である。更に好ましくは、光学フィルムを形成したときのヘイズが0.2以下であり380nmに於ける透過率が10%以下であることである。

【0057】又、上記紫外線吸収性共重合ポリマーは透明樹脂に混合する際に、必要に応じて他の低分子化合物、高分子化合物、無機化合物などと一緒に用いることもできる。例えば、上記紫外線吸収性共重合ポリマーと、他の低分子紫外線吸収剤を透明樹脂に同時に混合することも好ましい様態の一種である。同様に酸化防止剤、可塑剤、難燃剤等の添加剤を同時に混合することも好ましい様態の一種である。

【0058】d. セルロースエステル

本発明に用いられるセルロースエステルは、セルロースの低級脂肪酸エステルであることが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルに於ける低級脂肪酸とは炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチ

16

レート等や、特開平10-45804号、同8-231761号、米国特許第2,319,052号等に記載されているようなセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルを用いることが出来る。上記の中でも、特に好ましく用いられるセルロースの低級脂肪酸エステルはセルローストリニアセテート、セルロースアセテートプロピオネートである。

【0059】セルローストリニアセテートの場合には、フィルム強度の観点から、特に重合度250～400、平均酢化度(結合酢酸量)54.0～62.5%のものが好ましく用いられ、更に好ましいのは、平均酢化度が58.0～62.5%のセルローストリニアセテートである。

【0060】最も好ましいセルロースの低級脂肪酸エステルは炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基又はブチリル基の置換度をYとした時、下記式(I)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロースエステルである。

【0061】

$$\text{式 (I)} \quad 2.6 \leq X + Y \leq 3.0$$

$$\text{式 (II)} \quad 0 \leq X \leq 2.5$$

この内特にセルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられ、中でも1.9≤X≤2.5であり、0.1≤Y≤0.9であることが好ましい。アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することができる。

【0062】セルロースエステルは綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等を原料として合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることができる。ベルトやドラムからの剥離性がもし問題になれば、ベルトやドラムからの剥離性が良い綿花リンターから合成されたセルロースエステルを多く使用すれば生産性が高く好ましい。木材パルプから合成されたセルロースエステルを混合し用いた場合、綿花リンターから合成されたセルロースエステルの比率が40質量%以上で剥離性の効果が顕著になるため好ましく、60質量%以上が更に好ましく、剥離性の効果という点では綿花リンター単独で使用することが最も好ましい。

【0063】本発明に用いられる偏光板の主たる構成要素である偏光膜とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。これらは、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。

(10)

17

該偏光膜の面上に偏光板用保護フィルムとして、本発明の光学フィルムである透明なプラスチックフィルムが張り合わされて偏光板を形成する。

【0064】(2)セルロースエステルフィルムの製造方法

本発明のセルロースエステルフィルム(単にフィルムともいう)の製造方法について説明する。

【0065】本発明のセルロースエステルフィルムは、紫外線吸収剤を含有する溶液とセルロースエステルが溶解しているドープ液とがインラインで混合、攪拌されたものを製膜することで得られる。

【0066】本発明に於いてセルロースエステルが溶解しているドープ液とは、セルロースエステルが溶剤(溶媒)に溶解している状態にある溶液であり、前記ドープ液には可塑剤、必要によりこの他の添加剤を加えることも出来る。該ドープ液中のセルロースエステルの濃度としては10～30質量%が好ましく、更に好ましくは、18～20質量%である。

【0067】本発明で用いられる溶剤は単独でも併用でもよいが、良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、更に好ましくは、良溶剤と貧溶剤の混合比率は良溶剤の70～95質量%に対し、貧溶剤は30～5質量%である。

【0068】本発明に用いられる良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するか又は溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースエステルの結合酢酸量によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを溶剤として用いるときには、セルロースエステルの結合酢酸量55%では良溶剤になり、結合酢酸量60%では貧溶剤となってしまう。

【0069】本発明に用いられる良溶剤としては、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキサン類が挙げられる。セルロースエステルの結合酢酸量によっては、良溶剤にも、貧溶剤にもなる溶剤としては、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどが挙げられる。

【0070】本発明に用いられる貧溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン等が好ましく用いられる。

【0071】上記のドープ液を調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては一般的な方法を用いることができるが、好ましい方法としては、セルロースエステルを貧溶剤と混合し、湿潤或いは膨潤させ、更に良溶剤と混合する方法が挙げられる。このとき加圧下、溶剤の常温での沸点以上、かつ溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱し、攪拌しながら溶解する方法が、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止できるため、より好ましい。

【0072】加圧は窒素ガスなどの不活性ガスを圧入する方法や、加熱による溶剤の蒸気圧の上昇によって行つ

(10)

18

てもよい。加熱は外部から行なうことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

【0073】溶剤を添加しての加熱温度は、使用溶剤の沸点以上、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度が好ましく、例えば60℃以上、特に70～110℃の範囲に設定するのが好適である。又、圧力は設定温度で、溶剤が沸騰しないように調整される。

【0074】次に、このセルロースエステル溶液を濾紙などの適当な濾過材を用いて濾過する。本発明に於ける濾過材としては、不溶物などを除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さすぎると濾過材の目詰まりが発生しやすいという問題点ある。このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの範囲の濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの範囲の濾材が更に好ましい。

【0075】濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することが出来るが、ポリプロピレン、テフロン(登録商標)等のプラスチック製の濾材やステンレス等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。

【0076】ドープ液の濾過は通常の方法で行なうことが出来るが、加圧下、溶剤の常圧での沸点以上でかつ溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過材前後の差圧(以下、濾圧とすることがある)の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度範囲は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃の範囲であることが更に好ましい。

【0077】濾圧は小さい方が好ましく、1.6×10⁶Pa以下であることが好ましく、1.2×10⁶Pa以下であることがより好ましく、1.0×10⁶Pa以下であることが更に好ましい。

【0078】溶解後は冷却しながら容器から取り出され、又は容器からポンプ等で抜き出して熱交換器などで冷却し、これを製膜に供する。このときの冷却温度は常温まで冷却してもよいが、沸点より5～10℃低い温度まで冷却し、その温度のままキャスティングを行う方が、ドープ液の粘度を低減できるためより好ましい。

【0079】流延(キャスト)工程に於ける支持体はベルト状もしくはドラム状のステンレスを鏡面仕上げした支持体が好ましく用いられる。キャスト工程の支持体の温度は一般的な温度範囲0℃～溶剤の沸点未満の温度で流延することができるが、0～30℃の支持体上に流延する方が、ドープをゲル化させ剥離限界時間を持たれるため好ましく、5～15℃の支持体上に流延する方が更に好ましい。剥離限界時間とは透明で平面性の良好なフィルムを連続的に得られる流延速度の限界に於いて、流延されたドープ液が支持体上にある時間をいう。剥離限界時間は短い方が生産性に優れていて好ましい。

【0080】流延(キャスト)される側の支持体の表面

(11)

19

温度は10～55℃、溶液の温度は25～60℃が好ましく、更に溶液の温度を支持体の温度と同じ又はそれ以上の温度にすることが好ましく、5℃以上の温度に設定することが更に好ましい。

【0081】溶液温度、支持体温度は高いほど溶媒の乾燥速度が速くできるので好ましいが、あまり高すぎると発泡したり、平面性が劣化する場合がある。

【0082】前記支持体温度の更に好ましい範囲は20～40℃、溶液温度の更に好ましい範囲は35～45℃である。

【0083】又、剥離する際の支持体温度を10～40℃、更に好ましくは15～30℃にすることでフィルムと支持体との密着力を低減できるので好ましい。

【0084】製造時のフィルムが良好な平面性を示すためには、支持体から剥離する際の残留溶媒量は10～150%が好ましく、更に好ましくは80～150%であり、特に好ましくは、100～130%である。残留溶剤中に含まれる良溶剤の比率は50～90%が好ましく、更に好ましくは60～90%であり、特に好ましくは70～80%である。

【0085】残留溶剂量はヘッドスペースサンプラーを接続したガスクロマトグラフィーで測定することができる。本発明では、ヒューレット・パッカード社製ガスクロマトグラフィー5890型SERISIIとヘッドスペースサンプラーHP7694型を使用し、以下の測定条件で行った。

【0086】

ヘッドスペースサンプラー加熱条件：120℃、20分
GC導入温度：150℃

昇温：40℃、5分保持後、100℃(8℃/分)へ
カラム：J&W社製DB-WAX(内径0.32mm、
長さ30m)

本発明に於いては、残留溶媒量は下記式で定義される。

【0087】
$$\text{残留溶剂量} = (\text{フィルムに含まれる溶剤質量}) / (\text{加熱処理後のフィルム質量}) \times 100\%$$

尚、残留溶剂量を測定する際の加熱処理とは、ガスクロマトグラフィーで測定後のフィルムを更に115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

【0088】前記支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常196～245N/mで剥離が行われるが、セルロースエステルの単位質量当たりの紫外線吸収剤の含有量が多く、且つ、従来よりも薄膜化されている本発明のセルロースエステルフィルムは、剥離の際にシワが入りやすいため、剥離できる最低張力から167N/m以内の力で剥離することが好ましく、更に好ましくは、最低張力から137N/m以内の力で剥離することである。

【0089】又、セルロースエステルフィルムの乾燥工程に於いては、支持体より剥離したフィルムを更に乾燥し、残留溶媒量を3質量%以下にすることが好ましい、

(11)

20

更に好ましくは、0.5質量%以下である。

【0090】フィルム乾燥工程では一般にロール懸垂方式、又はピンテンター方式でフィルムを搬送しながら乾燥する方式が採られる。液晶表示部材用としては、ピンテンター方式で幅を保持しながら乾燥させることが、寸法安定性を向上させるために好ましい。特に支持体より剥離した直後の残留溶剂量の多いところで幅保持を行うことが、寸法安定性向上効果をより発揮するため特に好ましい。

【0091】フィルムを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は40～150℃の範囲で3～5段階の温度に分けて、段々高くしていくことが好ましく、80～140℃の範囲で行うことが寸法安定性を良くするため更に好ましい。

【0092】本発明に於いて、上記のようにして製膜されたセルロースエステルフィルムの面内方向に於けるレターデーション R_0 (nm)は小さいほど好ましい。本発明のセルロースエステルフィルムは用途により1000nm未満ものが適宜用いられる。偏光板保護フィルムとしては、 R_0 が20nm未満のものが好ましく、更に好ましくは10nm未満であることが望まれる。特に好ましくは0～5nmのものが用いられる。

【0093】本発明のセルロースエステルフィルムでは、製膜方向(長手方向に相当する)と、フィルムの遅相軸とのなす角度 θ が0°(長手方向)或いは90°

(幅手方向)に近いほど好ましい。ただし、 θ は製膜方向と遅相軸とがなす狭い角度である。

【0094】好ましくは θ と面内方向のレターデーション R_0 が下記の関係にあることがより好ましい。

【0095】

$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta) \cdot \sin^2(\pi R_0 / \lambda)$$

Pは0.999、 λ は R_0 及び θ を求めるための三次元屈折率測定の際の光の波長590nmである。更に好ましくはPが0.9995であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくはPが0.9998であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましい。

【0096】又、本発明のセルロースエステルフィルムでは厚み方向のリターデーション R_t は0～300nmであるものが好ましく、更に30～150nmのものが好ましく、特に40～120nmであるものが特に好ましく用いられる。 R_t は液晶表示装置の設計に合わせて、適宜好ましい値のものが用いられる。

【0097】尚、 R_0 、 R_t 、 θ は下記の方法で求めることができる。

レターデーション値(R_t 、 R_0)及び遅相軸角度の測定

自動複屈折率計KOBRA-21ADH(王子計測機器)

(12)

21

(株) 製) を用いて試料を 23°C、55%RH の環境下で、590 nm の波長に於いて 3 次元屈折率測定を行い、遅相軸角 θ 及び屈折率 N_x 、 N_y 、 N_z を求める。下記式 (1) 及び (2) に従って厚み方向のレターデーション値 R_t と面内方向のレターデーション値 R_0 を算出する。

【0098】式 (1)

$$R_t \text{ 値} = ((N_x + N_y) / 2 - N_z) \times d$$

式 (2)

$$R_0 \text{ 値} = (N_x - N_y) \times d$$

式中、 N_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 N_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 N_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚み (nm) をそれぞれ表す。

【0099】本発明のセルロースエステルフィルムを位相差板 (例えば 1/4 λ 板、1/2 λ 板等) として利用する場合は、 R_0 が 100~500 nm のものが好ましく用いられ、 θ は約 0° (長尺方向)、約 45°、約 90° (幅手方向) であるものが用途或いは使用方法に応じて適宜選択される。例えば、2 枚の偏光板保護フィルムで偏光子をサンドイッチして作られる偏光板に於いて、一方の偏光板保護フィルムを 1/4 λ 板とし、偏光子の透過軸方向と 1/4 λ 板の遅相軸方向とが約 45° となるように配置されることによって円偏光板を得ることができる。

【0100】本発明のセルロースエステルフィルムには、セルロースエステル以外のポリマーを含有させることが好ましい。本発明に用いられるポリマーとは、モノマーを重合してなる M_w が 400~5000 の高分子であり、オリゴマーと呼ばれるものも含んでいる。重量平均分子量 M_w は 400~3000 であることがより好ましく、400~2000 が更に好ましい。

【0101】該ポリマーの M_w/M_n は特に限定されないが、1~5 の範囲にあることが好ましく、2~5 の範囲がより好ましく、3~5 の範囲が更に好ましい。

【0102】該ポリマーの M_z/M_w は特に限定されないが、1~3 の範囲にあることが好ましく、1~2.5 の範囲がより好ましい。

【0103】 M_w 、 M_n 、 M_z は G.P.C (Gel Permeation Chromatography) を用いて通常の方法で測定することが出来る。

【0104】該ポリマーの添加量は特に限定されないが、セルロースエステルに対して 15~50 質量% 含有することが好ましく、15~45 質量% がより好ましく、20~40 質量% が更に好ましい。

【0105】本発明に用いられるポリマーの種類は特に限定されないが、ポリエステル、ポリエステルエーテル、ポリエステルウレタン、ポリウレタン、ビニルポリマー、アクリル酸ポリマー、メタクリル酸ポリマー、及びこれらの共重合体などが挙げられる。これらのポリマ

22

ーの中でも、ポリエステル、ポリエステルエーテル、ビニルポリマーが特に好ましい。

【0106】ポリエステルの種類は特に限定されないが、例えば以下のようないものを好ましく用いることが出来る。好ましい多塩基性酸としてはアジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、又はそれらの組み合わせ物などを挙げることが出来る。好ましい多価アルコールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-ブロピレングリコール、1, 3-ブロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、又はそれらの組み合わせなどを挙げることが出来る。ポリマーの末端は 1 価の酸又は 1 価のアルコールで修飾しても良い。

【0107】ポリエステルエーテルの種類は特に限定されないが、例えば上記ポリエステルとエーテル単位を組み合わせたものや、上記二塩基性酸とエーテル単位を重合したポリエステルエーテルなどを好ましく用いることが出来る。エーテル単位としては特に限定されないが、例えばポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコール、又はそれらの組み合わせなどを挙げることが出来る。ポリマーの末端は 1 価の酸又は 1 価のアルコールで修飾しても良い。

【0108】ビニルポリマーの種類は特に限定されないが、例えば酢酸ビニルを含むビニルポリマーを好ましく用いることが出来る。酢酸ビニルを含むビニルポリマーは酢酸ビニルのホモポリマーでも良いし、他のモノマーと共に重合しても良い。共重合に用いられるモノマーは特に限定されないが、例えばマレイン酸エステル、フマル酸エステル、塩化ビニル、ビニルアルコール、ビニルアルコールエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどを挙げることが出来る。各モノマーは、炭素数 1~4 のアルキル基、又はベンゼン環を有する酸又はアルコールでエステル化されていることが好ましい。

【0109】本発明に於いて、ポリマー以外に低分子の可塑剤を添加してもよい。本発明に用いることのできる低分子の可塑剤としては特に限定されないが、例えばリン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤などを好ましく用いることが出来る。リン酸エステル系可塑剤では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジオクチルフタレー

(13)

23

ト、ジブチルフタレート、ジーアーエチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレート、グリコレート系可塑剤ではブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート等を好ましく用いることができる。これらの可塑剤は単独或いは2種以上混合して用いることができる。

【0110】低分子可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して0～20質量%が好ましい。液晶表示部材用としては、寸法安定性の観点から1～15質量%が更に好ましく、特に好ましくは、2～12質量%である。

【0111】加工性とはベースフィルムや液晶表示部材をスリット加工や打ち抜き加工する際の加工のしやすさのことで、加工性が悪いと切断面がノコギリ状になり切り屑が発生し、製品に付着して異物故障となるため好ましくない。

【0112】本発明のセルロースエステルフィルムは、高い寸法安定性、良好な紫外線カット性能から液晶表示用部材に用いられるのが好ましい。液晶表示用部材とは液晶表示装置に使用される部材のことで、例えば、偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、反射板、視野角拡大フィルム、防眩フィルム、無反射フィルム、反射防止フィルム、帯電防止フィルム、輝度向上フィルム等が挙げられる。上記記載の中でも、寸法安定性に対しても厳しい要求のある偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、視野角拡大フィルムに於いて、本発明のセルロースエステルフィルムは更に好ましく用いられる。

【0113】本発明に用いられる光学フィルムには、必要ならばマット剤として微粒子を加えてもよい。本発明に使用される微粒子の内、無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が3～20nmであり、かつ見かけ比重が70～300g/リットルであるものが好ましい。1次平均粒子径は5～16nmが好ましく、更に5～12nmが好ましい。1次粒子の平均径が小さい方がヘイズが低く好ましい。見かけ比重は90～200g/リットルが好ましく、100～200g/リットルが更に好ましい。見かけ比重が大きい程高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0114】マット剤の添加量は1m²当たり0.01～1.0gが好ましく、0.03～0.3gが更に好ましく、0.04～0.1gが最も好ましい。

24

【0115】二酸化珪素の微粒子は、例えばアエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600(以上日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811(以上日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。

【0116】ポリマーの例として、シリコーン樹脂、弾性樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができるが、シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスペール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240(以上東芝シリコーン(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。

【0117】これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972Vが光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましい。

【0118】(3) 偏光板の作製方法
偏光板は、一般的な方法で作製することができる。例えば、本発明のセルロースエステルフィルム(本発明の光学フィルム)をアルカリケン化処理し、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜の両面に、完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリケン化処理とは、このときの水系接着剤の濡れを良くし、接着性を向上させるために、セルロースエステルフィルムを高温の強アルカリ液中に浸ける処理のことをいう。

【0119】特に前記偏光板としては、第1の光学フィルム、偏光子、第2の光学フィルムで形成され、前記第1又は第2の光学フィルムが上述した本発明の光学フィルムであることが好ましい。第1の光学フィルム又は第2の光学フィルムを本発明の光学フィルムにすることによって、偏光膜を紫外線から保護することができる。更に本発明の光学フィルムから作られた偏光板を液晶表示装置に使用することによって、液晶セルを紫外線から保護することができるため好ましい。

【0120】
【実施例】以下、実施例により本発明の態様を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。尚、以下の「部」は「質量部」を表す。

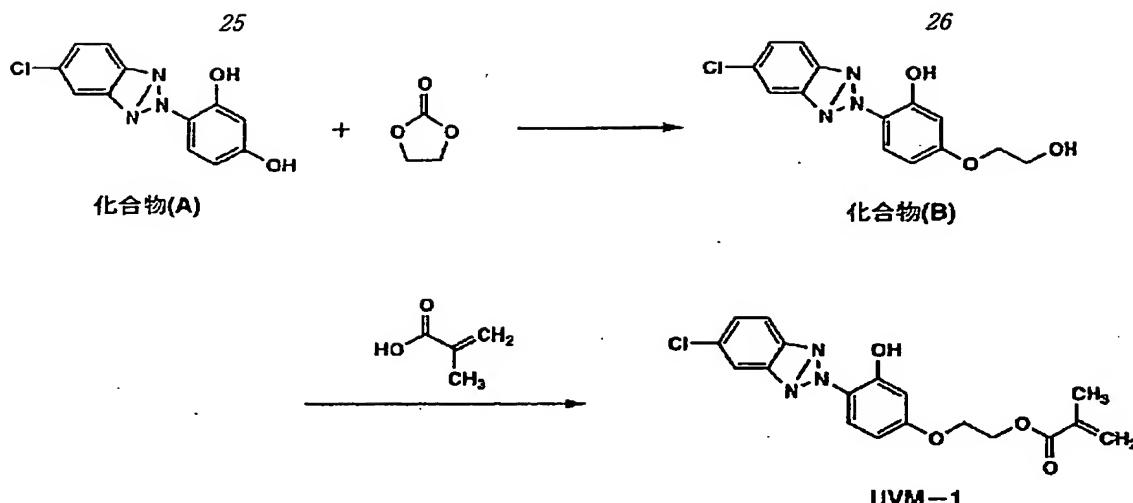
【0121】合成例
以下に本発明に用いられる紫外線吸収性共重合ポリマーの合成例を示す。

【0122】(合成例1 UVM-1の合成) 下記に示す方法でUVM-1を合成した。

【0123】

【化7】

(14)



【0124】化合物 (B) の合成
 化合物 (A) 130. 5 g 及びエチレンカーボネート 49. 5 g、塩化テトラメチルアンモニウム 1. 4 g の混合物を、窒素雰囲気下で 140℃迄加熱し溶融させた。次いで 150℃迄昇温し、8 時間加熱を継続した。反応終了後、反応混合物を冷却し約 110℃迄冷却した段階で、水 150 ml を攪拌しながら加えた。析出した固体物を吸引濾過した。得られた固体物を乾燥した後、アセトン溶媒で再結晶することによって、103. 0 g の化合物 (B) が得られた。構造はNMR 及びマススペクトルによって確認した。

【0125】UVM-1 の合成

トルエン 600 ml 中に、化合物 (B) 61. 0 g 及びメタクリル酸 18. 7 ml、ハイドロキノン 0. 8 g、p-トルエンスルホン酸 1. 0 g を加え、生成する水を留去しながら攪拌下で 8 時間加熱還流した。反応終了後トルエンを減圧留去した。残渣を酢酸エチル溶媒で再結晶することにより、58. 6 g の UVM-1 が得られた。構造はNMR 及びマススペクトルによって確認した。

【0126】〈合成例2 UVM-1 とメタクリル酸メチルの重合〉下記重合例に示す方法で UVM-1 とメタクリル酸メチルの重合を行った。

【0127】重合例 1

テトラヒドロフラン 50 ml に UVM-1 を 5. 0 g、メタクリル酸メチル 4. 0 g を加え、次いでアゾイソブチロニトリル 0. 88 g を加えた。窒素雰囲気下、70℃で 9 時間重合した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、15 ml のテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノールに滴下した。析出した沈殿を濾取し、40℃で真空乾燥した。7. 2 g の灰白色粉状重合体を得た。このものは、標準ポリスチレンを基準とする GPC 分析により、重量平均分子量 12000 のものと確認した。又 NMR スペクトル及び UV スペクトルから、該重合体が UVM-1 とメタクリル酸メチルの重合体であることを確認した。該重合体には UVM-1 が 55 質量% 含まれていた。

含まれていた。

【0128】重合例 2

テトラヒドロフラン 50 ml に UVM-1 を 3. 0 g、メタクリル酸メチル 6. 4 g を加え、次いでアゾイソブチロニトリル 1. 18 g を加えた。窒素雰囲気下、70℃で 8 時間重合した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、10 ml のテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノールに滴下した。析出した沈殿を濾取し、40℃で真空乾燥した。8. 0 g の灰白色粉状重合体を得た。このものは、標準ポリスチレンを基準とする GPC 分析により、重量平均分子量 8000 のものと確認した。又 NMR スペクトル及び UV スペクトルから、該重合体が UVM-1 とメタクリル酸メチルの重合体であることを確認した。該重合体には UVM-1 が 33 質量% 含まれていた。

【0129】重合例 3

酢酸エチル 50 ml に UVM-1 を 5. 0 g、メタクリル酸メチル 4. 0 g を加え、次いでアゾイソブチロニトリル 0. 88 g を加えた。窒素雰囲気下、70℃で 8 時間重合した。酢酸エチルを減圧留去した後、10 ml のテトラヒドロフランに溶解し、大過剰のメタノールに滴下した。析出した沈殿を濾取し、40℃で真空乾燥した。6. 6 g の灰白色粉状重合体を得た。このものは、標準ポリスチレンを基準とする GPC 分析により、重量平均分子量 6000 のものと確認した。又 NMR スペクトル及び UV スペクトルから、該重合体が UVM-1 とメタクリル酸メチルの重合体であることを確認した。該重合体には UVM-1 が 61 質量% 含まれていた。

【0130】本発明に用いる他の紫外線吸収性モノマー及び紫外線吸収性共重合ポリマーは同様の操作によって、或いは公知の文献を参照して合成することが出来る。

【0131】表 1 に本発明の紫外線吸収性モノマー及び比較用の紫外線吸収性モノマーの分光吸収データを示す。

【0132】紫外線吸収性モノマーの分光特性

(15)

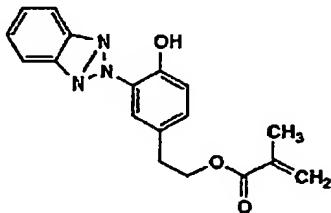
27

【0133】

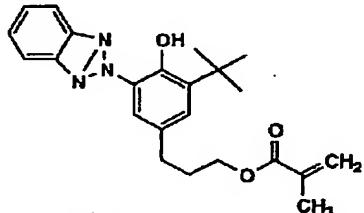
【表1】

化合物	ϵ (380nm)	ϵ (380nm) / ϵ (400nm)
比較UV-1	700	50以上
比較UV-2	3200	16
UVN-1	6600	50以上
UVN-2	7900	50以上
UVN-5	10000	37
UVN-7	11000	50
UVN-11	6000	50以上
UVN-20	7000	10

比較UV-1



比較UV-2



【0137】表2に、以下の実施例で用いる本発明の紫外線吸収性共重合ポリマー及び比較用の紫外線吸収性ポリマーの重量平均分子量及び紫外線吸収性モノマー含量*

* (質量%) を示す。

【0138】

【表2】

UVポリマー	UVモノマー	コモノマー	重量平均分子量	UVモノマー含量 (質量%)	備考
比較P-1	比較UV-1	—	11000	100	比較例
比較P-2	比較UV-1	MMA	11800	29	比較例
比較P-3	比較UV-1	スチレン	12000	29	比較例
比較P-4	比較UV-2	MMA	11000	29	比較例
比較P-5	UVN-1	—	11000	100	比較例
比較P-6	UVN-1	MMA	27000	32	比較例
比較P-7	UVN-1	MMA	1400	30	比較例
比較P-8	UVN-1	MMA	12000	10	比較例
比較P-9	UVN-1	MMA	11000	85	比較例
UVP-1	UVN-1	MMA	12000	55	本発明
UVP-2	UVN-1	MMA	8000	33	本発明
UVP-3	UVN-1	MMA	6000	61	本発明
UVP-4	UVN-1	HPMA	8300	32	本発明
UVP-5	UVN-1	THFA	7600	42	本発明
UVP-6	UVN-1	EEA	6400	43	本発明
UVP-7	UVN-2	MMA	12000	54	本発明
UVP-8	UVN-2	MMA	11000	32	本発明
UVP-9	UVN-2	MMA	8000	45	本発明
UVP-10	UVN-5	MMA	8400	50	本発明
UVP-11	UVN-7	MMA	7800	48	本発明
UVP-12	UVN-11	MMA	11000	29	本発明
UVP-13	UVN-20	MMA	12000	32	本発明

【0139】表2に於いて、UVモノマーは本発明及び比較用の紫外線吸収性モノマーを表し、コモノマーは該紫外線吸収性モノマーと共に重合させるモノマーを表す。尚、表中の略称は以下の通りである。

【0140】MMA: メタクリル酸メチル、HPMA: メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル
THFA: アクリル酸テトラヒドロフルフリル、EE: ※

実施例1

<試料1～29>

(酸化珪素分散液)

※A: アクリル酸2-エトキシエチル

又表2に於いて、重量平均分子量は標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により求めている。UV含量は紫外線吸収性ポリマー中に含まれる紫外線吸収ユニットの割合を質量%で示した値である。

【0141】

(16)

29

アエロジル200V (日本アエロジル(株)製)
(一次粒子の平均径12nm、見掛け比重100g/リットル)

エタノール

以上をディゾルバーで30分間攪拌混合した後、マント
ンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は93ppm
【0142】

(添加液Aの作製)

紫外線吸収性ポリマー 比較P-1 (表2に記載)
メチレンクロライド

以上を密閉容器に投入し、加熱・攪拌しながら、完全に
溶解し、濾過した。これに酸化珪素分散液10部を攪拌
【0143】

しながら加えて、更に30分間攪拌した後、濾過し、添

(ドープ液Aの調製)

リンター綿から合成されたセルローストリアセテート
木材パルプから合成されたセルローストリアセテート
アジピン酸-1, 3-ブチレングリコールのポリエステル (Mw=600)
メチレンクロライド
エタノール

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全
に溶解し、濾過し、ドープ液Aを調製した。

【0144】 (製膜工程) ドープ液A 100部に対して
添加液Aを、表3に示すような紫外線吸収性ポリマーの
添加量を加えて、インラインミキサー (東レ静止型管内
混合機 Hi-Mixer、SWJ) で十分混合し、濾
過した。次いで、ベルト流延装置を用い、温度33°C、
1500mm幅でステンレスバンド支持体に均一に流延
した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が100
%になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力127N/mで
ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセル
ローストリアセテートフィルムを1300mm幅にスリ
ットし、その後、ピンテンターで幅方向に1.05倍延
伸し、その後、乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させな
がら乾燥を終了させ、1100mm幅にスリットし、セ
ルローストリアセテートフィルム試料1を得た。このと
きのセルローストリアセテートフィルムの膜厚は40μ
mであった。

【0145】 試料1の添加液Aの紫外線吸収性ポリマー
比較P-1に換えて表3に示すような紫外線吸収性ポリ
マーと添加量にした以外は同様にして試料2~29を作
製した。

【0146】 (評価) 得られた試料を下記に示す測定方
法に従って評価した。YI、R₀、R_t、輝点異物、耐
久性はヘイズ値1.0%以下の試料について評価を行
った。結果を下記の表3に示す。

【0147】 《測定方法》

・UV性能

Spectrophotometer U-3200

(日立製作所製) を用い、フィルムの分光吸収スペクト
ルを測定し、500nmと380nmに於ける透過率を
求め、以下のようにランク分けを行った。500nmの

30

10部

90部

* mであった。

【0142】

(添加液Aの作製)

紫外線吸収性ポリマー 比較P-1 (表2に記載)
メチレンクロライド

以上を密閉容器に投入し、加熱・攪拌しながら、完全に
溶解し、濾過した。これに酸化珪素分散液10部を攪拌
【0143】

ながら加えて、更に30分間攪拌した後、濾過し、添

(ドープ液Aの調製)

リンター綿から合成されたセルローストリアセテート
木材パルプから合成されたセルローストリアセテート
アジピン酸-1, 3-ブチレングリコールのポリエステル (Mw=600)
メチレンクロライド
エタノール

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全
に溶解し、濾過し、ドープ液Aを調製した。

20 透過率は高い程優れており、380nmの透過率は低い
程優れている。

(500nm透過率)

A・・・透過率92%以上

B・・・透過率90%以上92%未満

C・・・透過率85%以上90%未満

D・・・透過率85%未満

(380nm透過率)

A・・・透過率3%未満

B・・・透過率3%以上6%未満

C・・・透過率6%以上10%未満

30 D・・・透過率10%以上

・ヘイズ

(1枚値) フィルム試料1枚をASTM-D1003-
52に従って、東京電色工業(株)社製T-2600DA
を使用して測定した。

【0148】 (3枚値) 1枚値のヘイズ値が0.0%で
あったフィルム試料を3枚重ね合わせ、ASTM-D1
003-52に従って、東京電色工業(株)社製T-2
600DAを使用して測定した。

【0149】 ·YI

40 上記Spectrophotometer U-3200を用い、JIS K7103に定められるフィルムの
YI (Yellowness Index: 黄色みの指
数) を下記式により求める。

【0150】

YI = 100 (1.28X - 1.06Z) / Y

ここで、X、Y及びZはJIS Z8701に定められ
た光源色の三刺激値。

【0151】

A・・・1.0未満

50 B・・・1.0以上1.5未満

(17)

31

C . . . 1. 5 以上

・輝点異物

偏光板2枚を直交状態(クロスニコル)に配置し、その間に上記試料をおき、顕微鏡で25mm²当たりの輝点異物(白く抜けて見える異物)の数を100ヶ所測定し、その平均値を求めた。この時の顕微鏡の条件は倍率30倍で透過光源であった。輝点異物の数は少ないほど良好な特性である。

・耐久性

フィルム試料を80°C、90%RHの高温高湿雰囲気下に1000時間放置後、ブリードアウトとYIの評価した。

(ブリードアウト) フィルムの表面を観察することによりブリードアウトの有無を評価した。

【0152】

◎ . . . フィルム表面にブリードアウトが全くない *

32

* ◯ . . . フィルム表面に部分的なブリードアウトがかすかにかかる

△ . . . フィルム表面に全面的なブリードアウトがかすかにかかる

× . . . フィルム表面に全面的なブリードアウトがハッキリかかる

(YI変化) 前記YIと同様の評価を行い、YIの変化を下記のレベルに分けた。変化が少ないほど優れてい

る。

【0153】

◎ . . . 记号が0.3未満

○ . . . 记号が0.3以上0.6未満

△ . . . 记号が0.6以上1.0未満

× . . . 记号が1.0以上

【0154】

【表3】

試料	紫外線吸収性 ポリマー	添加量 質量部	UV性能		ヘイズ(%)		YI	R _o	R _t	輝点異物 個/25mm ²	耐久性	
			500nm 透過率	380nm 透過率	1枚値	3枚値					ブリードアウト	YI変化
1	比較P-1	1.2	D	D	12.3	—	—	—	—	—	—	—
2	比較P-1	4.0	D	C	45.3	—	—	—	—	—	—	—
3	比較P-2	12.0	A	D	0.0	0.5	A	2.0	30.5	15.0	◎	○
4	比較P-2	40.0	A	D	1.1	—	—	—	—	—	—	—
5	比較P-3	12.0	D	C	59.6	—	—	—	—	—	—	—
6	比較P-4	12.0	A	D	0.0	0.6	A	1.8	31.2	14.7	◎	○
7	比較P-4	40.0	A	C	1.1	—	—	—	—	—	—	—
8	比較P-5	1.2	C	C	11.4	—	—	—	—	—	—	—
9	比較P-5	4.0	D	B	38.2	—	—	—	—	—	—	—
10	比較P-6	4.0	A	C	0.7	—	—	—	—	—	—	—
11	比較P-6	12.0	A	B	8.9	—	—	—	—	—	—	—
12	比較P-7	12.0	A	B	0.0	0.5	A	0.5	33.2	5.8	×	—
13	比較P-8	12.0	A	C	0.7	—	—	—	—	—	—	—
14	比較P-8	36.0	A	B	1.2	—	—	—	—	—	—	—
15	比較P-9	2.0	A	C	0.7	—	—	—	—	—	—	—
16	比較P-9	4.4	B	B	1.8	—	—	—	—	—	—	—
17	UVP-1	8.0	A	B	0.0	0.5	A	0.3	35.1	5.8	◎	○
18	UVP-2	12.0	A	B	0.0	0.4	A	0.4	34.3	6.5	◎	○
19	UVP-3	8.0	A	B	0.0	0.2	A	0.4	36.8	5.8	◎	○
20	UVP-4	12.0	A	B	0.0	0.2	A	0.5	35.2	6.7	◎	○
21	UVP-5	10.0	A	B	0.0	0.2	A	0.2	33.1	4.8	◎	○
22	UVP-6	10.0	A	B	0.0	0.3	A	0.5	30.5	6.8	◎	○
23	UVP-7	8.0	A	A	0.0	0.5	A	0.2	35.7	5.6	◎	○
24	UVP-8	12.0	A	A	0.0	0.5	A	0.3	30.4	5.9	◎	○
25	UVP-9	8.0	A	A	0.0	0.5	A	0.3	28.9	5.1	◎	○
26	UVP-10	6.0	A	A	0.0	0.5	A	0.3	30.6	2.5	◎	◎
27	UVP-11	6.0	A	A	0.0	0.5	A	0.4	30.4	2.8	◎	◎
28	UVP-12	14.0	A	B	0.0	0.5	A	0.2	33.8	4.8	◎	○
29	UVP-13	12.0	A	B	0.0	0.5	B	0.5	31.2	5.9	◎	○

【0155】表3から明らかなように、本発明に於ける紫外線吸収性共重合ポリマーを使用した試料は偏光板として使用しても充分実用に適していることが分かる。即ち、紫外線吸収性能が充分でありながらヘイズ、蒸散やブリードアウト、析出が生じず透明性に優れ、かつ長期耐候性に優れており、光学フィルムとして最適である。又、これを偏光板として使用しても、更には液晶表示装置

(耐光性)

(アルカリケン化処理)

ケン化工程 2mol/1-NaOH 50°C 90秒

水洗工程 水 30°C 45秒

中和工程 10質量%HCl 30°C 45秒

水洗工程 水 30°C 45秒

※置として使用しても優れた効果が得られることは上記から明白である。

【0156】引き続き試料2、6及び17~29を使用して下記のアルカリケン化処理、偏光板の作製、液晶パネルの作製を行い、キセノンロングライフウェザーメーターを使用し、照度7万ルクスで500時間照射し、耐光性を評価した。

(18)

33

上記条件でフィルム試料をケン化、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで80℃で乾燥を行った。

・偏光板の作製

厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを、沃素1kg、ホウ酸4kgを含む水溶液100kgに浸漬し、50℃で6倍に延伸して偏光膜を作った。この偏光膜の両面にアルカリケン化処理を行ったセルロースエステルフィルム試料を完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として各々貼り合わせ偏光板を作製した。

・液晶パネルの作製

15型TFT型カラー液晶ディスプレイLA-1529HM(NEC製)の偏光板を剥がし、液晶セルを挟むようにして、前記作製した偏光板2枚を偏光板の偏光軸が元と変わらないように互いに直交するように貼り付け、

34

15型TFT型カラー液晶ディスプレイを作製した。

【0157】その結果、キセノンロングライフウェザーメーターを照射する前に比べて、試料2と6から作製された液晶パネルは画像の解像度、鮮鋭度が悪化しているのが判明し、偏光度の劣化、液晶セルの劣化が見られた。一方試料17~29から作製された液晶パネルは画像の解像度、鮮鋭度に変化は見られなかった。

【0158】

【発明の効果】本発明によれば、蒸散やブリードアウト、析出が生じず透明性に優れ、かつ長期耐候性に優れた光学フィルムを提供することが出来る。又本発明の光学フィルムからは、画像の解像度、鮮鋭度が良好な偏光板、及び液晶パネルが得られるという顕著に優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C 0 8 L 1/14
G 0 2 B 1/11
G 0 2 F 1/1335

F I

テーマコード*(参考)

C 0 8 L 1/14
G 0 2 F 1/1335
G 0 2 B 1/10

4 J 1 0 0

A

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA27 BB12 BB39
BB49 BC03 BC22
2H091 FA08Y FB04 FB12 FB13
FC05 GA16 GA17 LA02 LA11
LA12
2K009 AA03 BB11 BB28
4F071 AA09 AA33 AB26 AE05 BB02
BC01 BC12
4J002 AB021 BG072 DJ016 FD016
FD052 GP00
4J100 AB02P AB07Q AC03P AE02P
AG02P AG04P AL03P AL04P
AL05P AL08P AL08Q AL09P
AM02P AM21Q BA02Q BA03Q
BA06Q BA31P BA34Q BA51Q
BB01Q BC43P BC43Q BC73Q
BD14Q CA04